

1/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009190608

WPI Acc No: 1992-318044/199239

**Polymer compsns. contg. polyimide precursor(s) and photosensitive cpd(s)
- used to produce insulating and protective films and possesses stable
shelf-life and sensitivity**

Patent Assignee: SHINETSU CHEM CO LTD (SHIE); SHINETSU CHEM IND CO LTD
(SHIE); SHINETSU KAGAKU KOGYO KK (SHIE)

Inventor: KATO H; OKINOSHIMA H

Number of Countries: 007 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 505161	A1	19920923	EP 92302326	A	19920318	199239	B
JP 4288365	A	19921013	JP 9178587	A	19910318	199247	
TW 217447	A	19931211	TW 91108500	A	19911029	199407	
US 5292619	A	19940308	US 92853683	A	19920317	199410	
JP 2687751	B2	19971208	JP 9178587	A	19910318	199803	
EP 505161	B1	19990616	EP 92302326	A	19920318	199928	
DE 69229419	E	19990722	DE 629419	A	19920318	199935	
			EP 92302326	A	19920318		
KR 174560	B1	19990320	KR 924346	A	19920317	200043	

Priority Applications (No Type Date): JP 9178587 A 19910318

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; DE 1522441; EP 337698; JP 1105241

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 505161	A1	E	20 G03F-007/037	
			Designated States (Regional): DE FR GB	
JP 4288365	A	17	C08L-079/08	
TW 217447	A		G03F-007/004	
US 5292619	A	11	G03C-001/725	
JP 2687751	B2	19	C08L-079/08	Previous Publ. patent JP 4288365
EP 505161	B1	E	G03F-007/037	
			Designated States (Regional): DE FR GB	
DE 69229419	E		G03F-007/037	Based on patent EP 505161
KR 174560	B1		C09D-179/08	

Abstract (Basic): EP 505161 A

A photosensitive polymer compsn. comprises in admixture (i) a polymer mainly comprising a recurring unit of formula (I); and (ii) a cpd. having a urea bond of formula (II), X = tri- or tetravalent organic gp.; Y = divalent organic gp.; and n = 1 o 2. R = gp. having a functional gp. capable of forming a dimer or polymer on exposure to radiation. R₂, R₃ = independently H or a monovalent organic gp. and (II) is blended in amts. of 0.2-1.5 mol. equivs. relative to the carboxyl gp. of (I). Also claimed are the prodn. of the above compsn. and its use as a photosensitive coating.

USE/ADVANTAGE - The compsns. are useful in e.g. insulating and protective films. The films insulate and protect, e.g. semiconductor and liq. crystal elements and multi-layer printed circuit boards. The compsns. possess stable shelf-life, sensitivity, an ability to form thick films and are free of ionic impurities, compared to prior art resin materials.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5292619 A

A photosensitive polymer compsn. comprises in admixture, a polymer of recurring unit of formula (I), In (I) X is a tri or tetravalent organic gp. Y is a divalent organic gp. and in is 1, or 2 and a cpd. having a urea bond of formula (II), in which R₁ is a gp. having a functional gp. which can form a dimer or polymer upon exposure to radiation, and R₂ and R₃ are independently a H atom or monovalent organic gp.

USE/ADVANTAGE - Useful as semiconductor element surface protective films. The films are free of ionic impurity and are stable on shelf-storage.

Dwg.0/0

Derwent Class: A89; G06; L03; P81; P83; P84

International Patent Class (Main): C08L-079/08; C09D-179/08; G03C-001/725;
G03F-007/004; G03F-007/037

International Patent Class (Additional): C08F-283/04; C08K-005/21;
G02F-001/1337; G03F-007/027; G03F-007/038; G03F-007/075; H01L-021/31

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-288365

(43)公開日 平成4年(1992)10月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 79/08	L R B	9285-4 J		
C 08 F 283/04	M Q T	7142-4 J		
C 08 K 5/21				
G 02 F 1/1337	5 2 5	8806-2 K		
G 03 F 7/027	5 1 4	9019-2 H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-78587	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成3年(1991)3月18日	(72)発明者	沖之島 弘茂 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化 学工業株式会社シリコーン電子材料技術研 究所内
		(72)発明者	加藤 英人 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化 学工業株式会社シリコーン電子材料技術研 究所内
		(74)代理人	弁理士 小島 隆司

(54)【発明の名称】感光性重合体材料

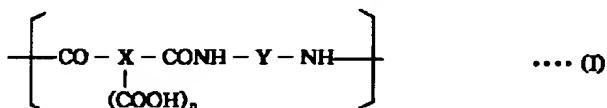
(57)【要約】

【目的】 保存安定性が良好であり、感光性、感度安定性及び厚膜形成性に優れた塗膜を形成できる感光性重合*

*体材料を得る。

【構成】 下記一般式(I)

【化1】



(但し、式中Xは3価又は4価の有機基、Yは2価の有機基であり、nは1又は2である。)で表される繰り返し単位を主成分として含有する重合体と、(2)下記一般式(I I)

(但し、式中R¹は光又は放射線で二量化又は重合可能な官能基を有する基、R²、R³はそれぞれ水素原子又は1価の有機基である。)で表されるウレア結合を有する化合物とを配合する。

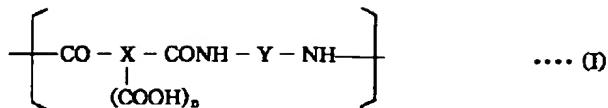
【化2】



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 下記一般式(1)



(但し、式中Xは3価又は4価の有機基、Yは2価の有機基であり、nは1又は2である。)で表される繰り返し単位を主成分として含有する重合体と、(2)下記一般式(II)

【化2】



(但し、式中R'は光又は放射線で二量化又は重合可能な官能基を有する基、R''、R'''はそれぞれ水素原子又は1価の有機基である。)で表されるウレア結合を有する化合物とを配合してなることを特徴とする感光性重合体材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体素子表面保護膜、半導体素子用絶縁膜、液晶表示素子用配向膜、多層プリント基板用絶縁膜等として有用なポリイミド系樹脂塗膜を与える感光性重合体材料に関する。

【0002】

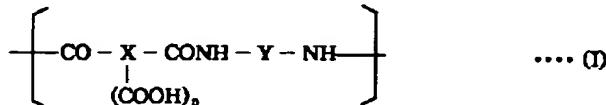
【從来の技術】近年、トランジスタ、IC、LSI等の半導体素子の保護膜や多層配線間の層間絶縁膜としてポリイミド系樹脂材料が使用されている。このポリイミド系樹脂材料は上述のような半導体素子の製造に利用する場合、スルーホール形成等の微細加工が必要であるが、この微細加工プロセスの合理化を目的として感光性耐熱材料として使用し得るポリイミド系樹脂材料の検討が行われ、下記材料が提案されている。

(1) ポリアミック酸と重クロム酸塩からなる材料
(特公昭49-17374号公報)

(2) ポリアミック酸のカルボキシ基にエステル結合により感光基を導入した化合物からなる材料
(特公昭55-30207号公報)

(3) ポリアミック酸と感光基を有するエポキシ基含有化合物とを反応させることにより得られる化合物からなる材料
(特開昭55-45746号公報)

(4) ポリアミック酸と感光基を有するアミン化合物とからなる材料
(特公昭54-145794号公報) ※



(但し、式中Xは3価又は4価の有機基、Yは2価の有機基であり、nは1又は2である。)

【0007】

* 【化1】

*

2

2

※【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した(1)の材料は可使時間が著しく短い上、生成ポリイ

10 ミドフィルム中にクロムイオンが不純物として残存し、(2)の材料においても感光基を導入するために脱塩酸反応が用いられることから生成ポリイミドフィルム中に塩素イオンが残存するため、いずれも純度の点で問題があった。また、(3)の材料では主成分となる化合物にイオン性不純物の混入なしにエステル結合によって感光基の導入が可能であるが、感光基の導入率が低く、感度の面で実用上問題であった。更に、(4)の材料においては、イオン性不純物の混入が無い上、十分な量の感光基を導入できるといった利点を有する反面、露光前の感

20 光性重合体材料溶液から溶剤を揮散させるブリベークの段階で材料溶液に混合しておいた感光成分が一部揮発してしまったり、厚膜を形成する際にやはりブリベークの段階で溶剤が揮散することによって感光成分がポリアミック酸の貧溶剤として働き、塗膜の白化現象を引き起こし、その後の工程が困難となるといった問題を有していた。

【0004】本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、イオン性不純物の混入がほとんどなく、保存安定性に優れ、しかも加熱硬化後に感光性が良好で感度の安定性及び厚膜形成性に優れた高品質のポリイミド系樹脂塗膜を与える感光性重合体材料を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は上記目的を解決するため鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を主成分として含有する重合体と下記一般式(II)で表される化合物とを配合することにより、優れた保存安定性を有し、かつ感光性、感度安定性及び厚膜形成性に優れ、半導体素子表面保護膜等として有用なポリイミド系塗膜を与える感光性重合体材料をすることを見い出した。

【0006】

【化3】



【化4】



3

(但し 式中 R¹ は光又は放射線で二量化又は重合可能な官能基を有する基、 R²、 R³ はそれぞれ水素原子又は 1 値の有機基である。) この場合、感光成分として上記 (II) 式のウレア結合を有する化合物を使用し、 (I) 式のポリイミド系前駆体に (II) 式の化合物を混合するとイオン性不純物の発生及び混入なしに感光基を導入できる上、基材上に塗布後のプレヒートの際に (II) 式の化合物が飛散することが無く、また、形成される塗膜が白化することも無く露光に供することができるもので、それ故、上記感光性重合体材料は長期間保存しても粘度変化が小さく、かつ、良好な感光性、加熱処理後のパターン保持性、厚膜形成性を有し、しかも、*

4

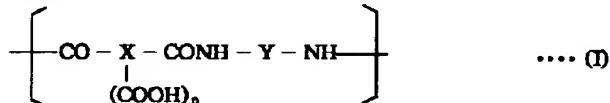
*耐熱性、電気的・機械的特性の良好な塗膜を与えるものである。

【0008】従って、本発明は、上記 (I) 式の繰り返し単位を主成分として含有する重合体と、上記 (II) 式のウレア結合を有する化合物とを配合してなる感光性重合体材料を提供する。

【0009】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明の第一必須成分である重合体は、下記一般式 (I) で示される繰り返し単位を有するポリイミド系前駆体である。

【0010】

【化5】

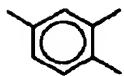


(但し、式中 X は 3 値又は 4 値の有機基、 Y は 2 値の有機基であり、 n は 1 又は 2 である。)

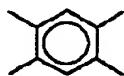
【0011】

【化6】

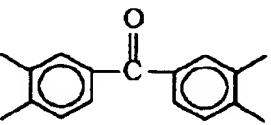
⁵
ここで、(I) 式中の X は酸無水物残基から導かれるものであり、例えば X が



である場合トリメリット酸無水物残基、X が

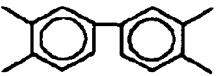


ビロメリット酸二無水物残基、X が



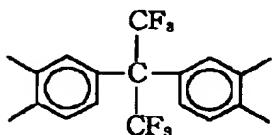
である場合ベンゾ

フェノンテトラカルボン酸二無水物残基、X が



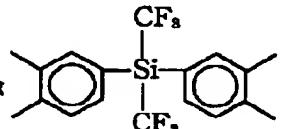
である

場合 3,3',4,4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、X が



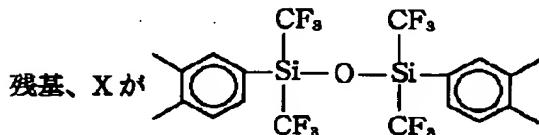
である場合 2,2 - ビス (3,4' - ベンゼンジカルボン酸

アンヒドリド) パーフルオロプロパン残基、X が



であ

る場合ビス (3,4' - ジカルボキシフェニル) ジメチルシランジアンヒドリド



である場合 1,3 - ビス (3,4 - ジカ

ルボキシフェニル) 1,1,3,3 - テトラメチルジシロキサンジアンヒドリド残基などが挙げられる。

なお、X は上記酸無水物残基の 1 種であっても 2 種以上 の組み合わせであっても良い。

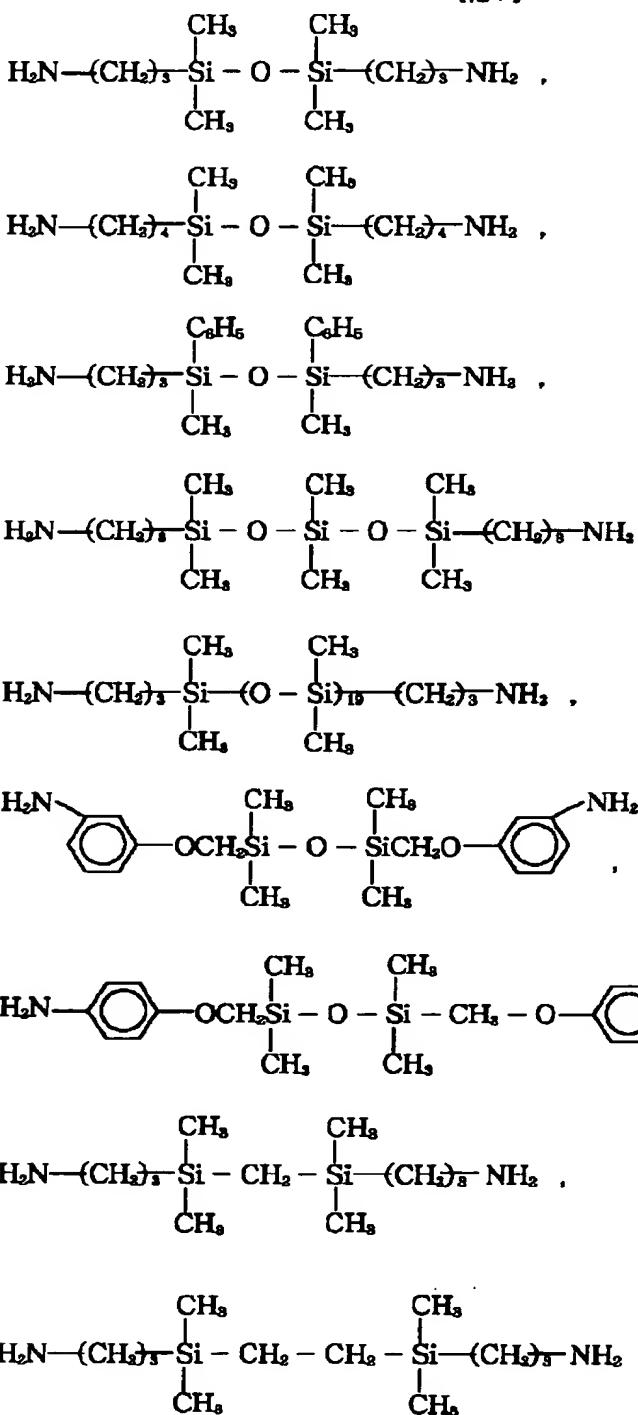
【0012】一方、Y は 2 項の有機基で H₂N - Y - N H₂ のジアミンから導かれるものであり、このようなジアミンの例としては、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、2, 2' - ビス (4 - アミノフェニル) プロパン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、1, 4 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4 - ビス (m - アミノフェニルスルホニル) ベンゼン、1, 4 - ビス (p - アミノフェニルスルホニル) ベンゼン、1, 4 - ビス (m - アミノフェニルチオエーテル) ベンゼン、1, 4 - ビス (p - アミノフェニルチオエーテル) ベンゼン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2

- ビス [3 - メチル - 4 - (4 - アミノフェノキシ) フエニル] プロパン、2, 2 - ビス [3 - クロロ - 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 1 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1 - ビス [3 - メチル - 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1 - ビス [3 - クロロ - 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1 - ビス [3, 5 - ジメチル - 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] エタン、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3 - メチル - 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3 - クロロ - 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3, 5 - ジメチル - 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] パーフルオロプロパン等の通常炭素数 6 ~ 20 の芳香族環含有ジア

7

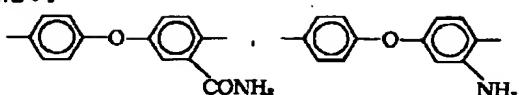
ミン、更にそれぞれ下記式に示されるようなアミノ基、アミド基の核置換基を有するジアミンやポリアミン或いはシリコンジアミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、Yは上記ジアミン残基の1種であっても2種以上の組み合わせであってもよい。

【0013】



8

【化6】



【0014】

【化7】

(6)

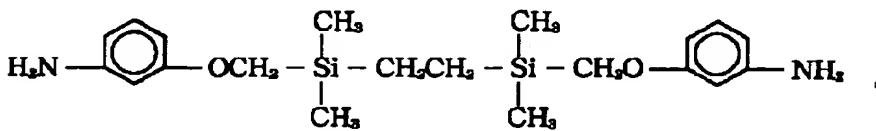
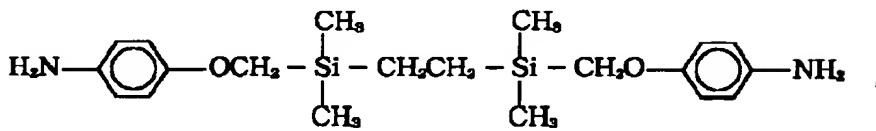
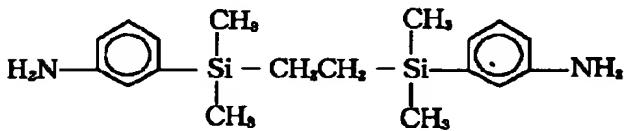
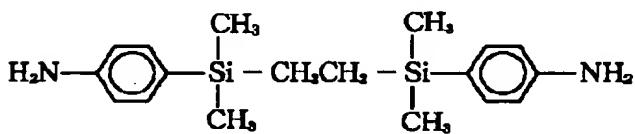
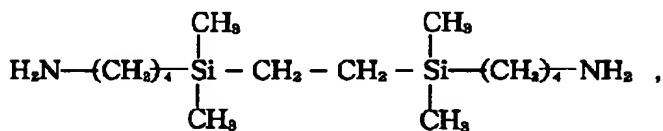
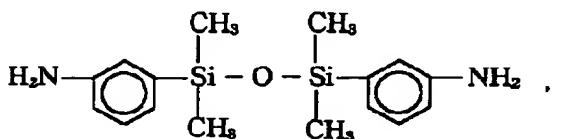
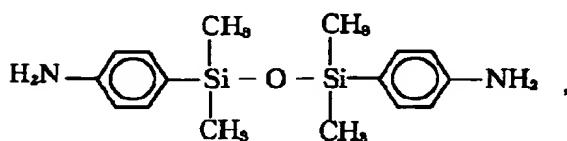
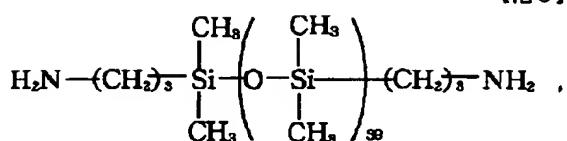
特開平4-288365

9

[0015]

【化8】

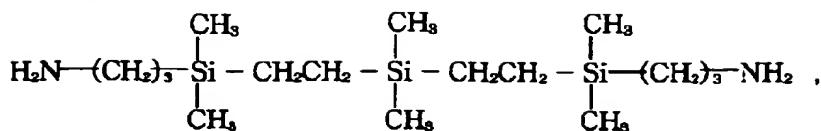
10



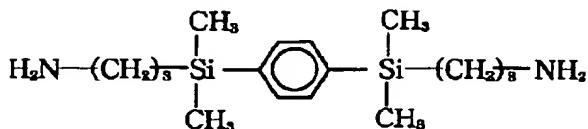
[0016]

【化9】

11



12



次に、第二必須成分として用いる化合物は、下記一般式
(I I) で示されるウレア結合を有するものである。

【0017】

【化10】

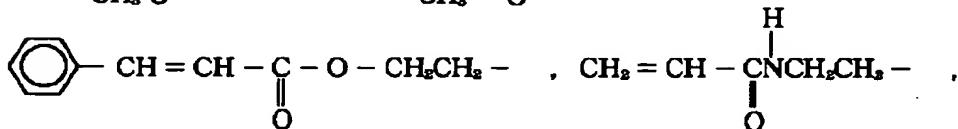
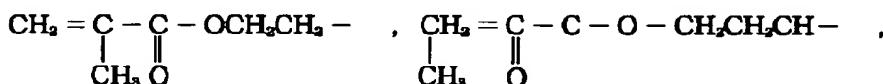
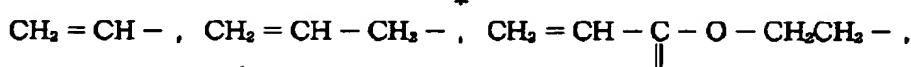


.... (II)

*ここで、(I I) 式中の R' は光又は放射線で二量化又
は重合可能な官能基を有する基であり、例えば下記の基
が挙げられる。

【0018】

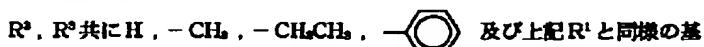
【化11】



また、R', R'' はそれぞれ水素原子又は1価の有機基で 30※【0019】

あり、その中に二量化又は重合可能な官能基を含むこと 【化12】

もできるもので、例えば下記の基が挙げられる。 ※



このような化合物 (I I) として具体的には、下記の化合物を挙げることができる。

【0020】

【化13】

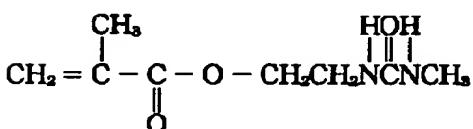
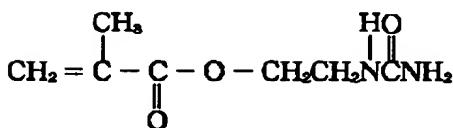
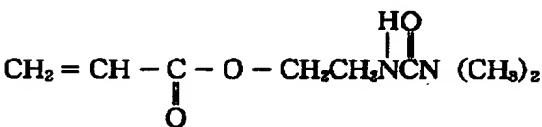
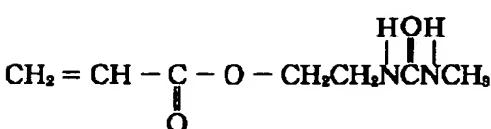
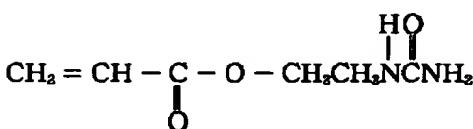
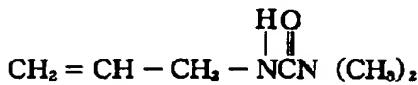
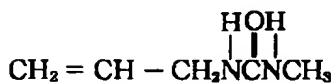
(8)

特開平4-288365

13



14



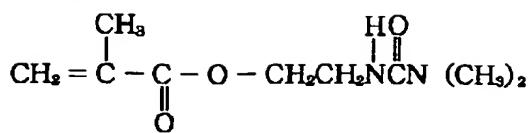
[0021]

【化14】

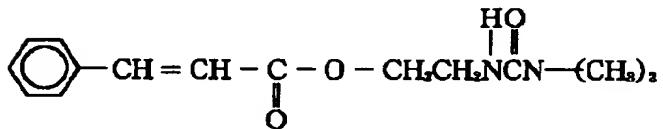
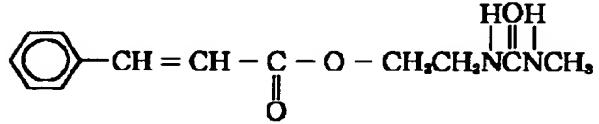
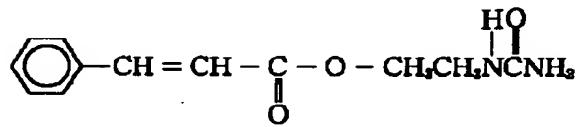
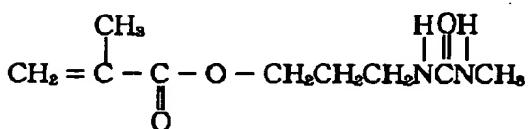
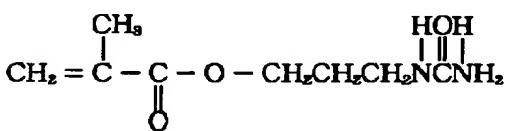
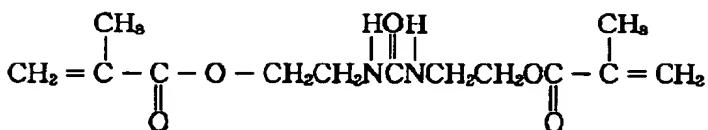
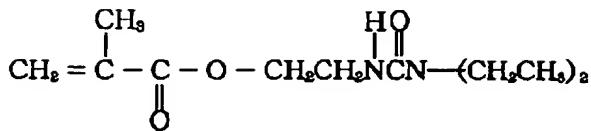
(9)

特開平4-288365

15



16



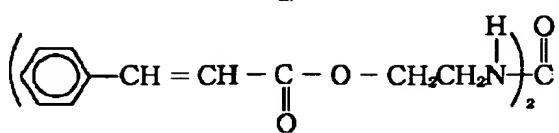
【0022】

【化15】

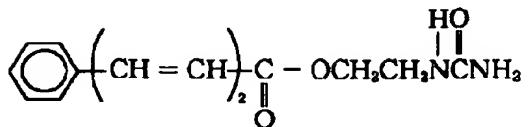
(10)

特開平4-288365

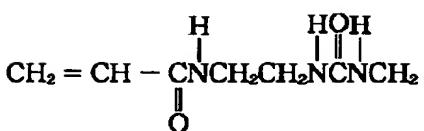
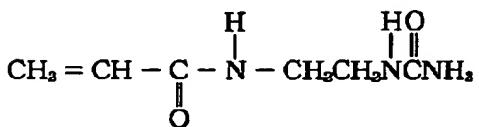
17



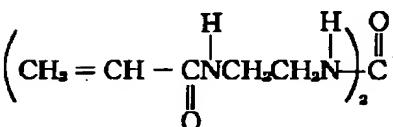
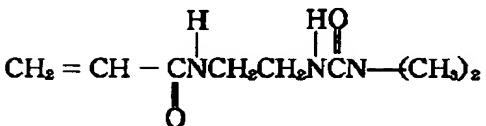
18

[0023]
〔化16〕

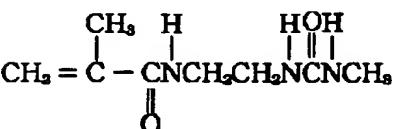
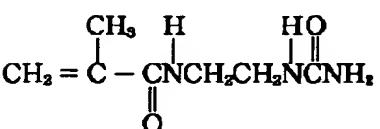
19



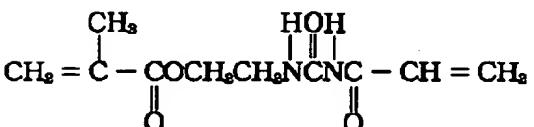
20



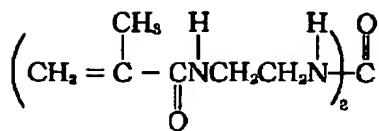
30



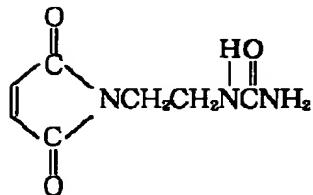
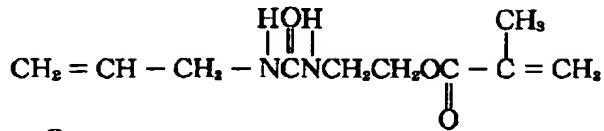
40



19



20



なお、これら化合物は1種類を単独で用いても2種類以上を併用してもよい。

【0024】化合物(I1)の配合量は、種々選定し得るが、(I1)式の重合体中のカルボキシル基(-COOH基)に対して0.2~1.5モル当量、特に0.4~1.2モル当量とすることが好ましい。配合量が0.2モル当量より少ないと光感度の低下を引き起こす場合があり、1.5モル当量を超えると最終熟処理時での膜べりが大きいといった問題が生じる場合がある。

【0025】更に、本発明では上記(I1)式の化合物の感光基に対して感光作用のある増感剤又は重合開始作用のある重合開始剤を配合することが好ましい。この増感剤及び重合開始剤としては、例えばベンゾイン、2-メチルベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、2-1-ブチルアントラキノン、1,2-ベンゾ-9,10-アントラキノン、アントラキノン、メチルアントラキノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、1,5-アセナフテン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]2-モルフォリノ-1-プロパン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン、シアセチル、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ジフェニルジスルフィド、アントラセン、2-ニトロフルオレン、ジベンザル

アセトン、1-ニトロビレン、1,8-ジニトロビレン、1,1,2-ナフトキノン、1,4-ナフトキノン、1,2-ベンズアントラキノン、ミヒラーズケトン、4,4'-ビス-(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、2,5-ビス-(4'-ジエチルアミノベンゼル)-シクロヘキサノン、2,6-(4'-ジエチルアミノベンゼル)4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ビス-(ジメチルアミノ)-カルコン、4,4'-ビス-(ジエチルアミノ)-カルコン、4-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、4-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(4'-ジメチルアミノフェニルビニレン)-ベンゾチアゾール、2-(4'-ジメチルアミノフェニルビニレン)-イソナフトチアゾール、1,3-ビス-(4'-ジメチルアミノベンゼル)-アセトン、1,3-ビス-(4'-ジエチルアミノベンゼル)-アセトン、3,3'-カルボニル-ビス-(7-ジエチルアミノクマリン)、7-ジエチルアミノ-3-ベンゾイルクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、N-フェニル-ジエタノールアミン、N-p-トリル-ジエチルアミン、2,6-ジ(p-アジドベンゼル)-4-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジ(p-アジドベンゼル)シクロヘキサノン、4,4'-ジアジドカルコン、4,4'-ジアジドベンゼルアセトン、4,4'-ジアジドスナルベン、4,4'-ジアジドベンゾフェノン、4,4'-ジアジドジフェニルメタン、4,4'-ジアジドフェニルアミンなどが挙げられる。なお、これら化合物は1種類を単独で用いても2種類以上を併用してもよい。

【0026】上記増感剤及び光重合開始剤の配合量は、(I)式の重合体及び(II)式の化合物の合計量に対して0.01~20重量%、特に0.05~15重量%とすることが好ましく、0.01重量%に満たないと光感度が十分で無い場合があり、20重量%を超えると逆に光感度が低下する場合がある。

【0027】更に、本発明材料には感光性向上を目的として光重合又は光二量化が可能な化合物を共重合モノマーとして添加することが可能であり、具体的には2-エチルヘキシリアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、N-ビニル-2-ビロリドン、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルーピス(メタクリロキシエチル)アミン、カルピトールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソポルニルアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオベンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ペントエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペントエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ノナエチレングリコールジアクリレート、メチレンビスアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドや、これらのアクリレート又はアクリルアミドをメタクリレート又はメタクリルアミドに変えたもの等が挙げられ、これらの中で特にエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、メチレンビスアクリルアミド等の2つ以上の炭素-炭素に二重結合を有する化合物が好適に用いられる。なお、これら共重合モノマーの添加量は、(I)式の重合体及び(II)式の化合物の合計量に対して10重量%以下、特に1~5重量%とすることが好ましく、10重量%を超えるとプレヒート後の塗膜に白濁が生じる場合がある。

【0028】本発明の感光性重合体材料には、必要に応じて官能性アルコキシラン化合物を添加することができる。この官能性アルコキシラン化合物は、重合体材料が形成する耐熱性高分子膜とこの膜で被覆する基体として用いるS1及び無機絶縁膜との界面の接着性を向上させ得るものであり、例えばアーアミノプロビルメチルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-アーミノプロビルジメトキシシラン、アーグリシドキシプロビルメチルトリエトキシシラン等が挙げられる。これら官能性アルコキシラン化合物の添加量は、(I)式の重合体及び(II)式の化合物の合計量の0.1~5重量%、特に0.5~3重量%とすることが好ましい。

【0029】また、本発明材料には溶液状態とした場合の保存安定性を向上させるために重合禁止剤を添加することが好ましい。重合禁止剤としては、例えばハイドロ

キノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、N-ニトロソジフェニルアミン、p-tert-ブチルカテコール、フェノチアジン、N-フェニルナフチルアミン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

なお、重合禁止剤の添加量は、(I)式の重合体及び(II)式の化合物の合計量の5重量%以下、特に0.5重量%以下とすることが望ましい。

【0030】本発明の感光性重合体材料は、全成分を溶解し得る溶媒に溶解して所定の基体上に塗布して用いることができる。この際、基体との密着性を高めるために、前記アルコキシラン化合物を基体にプレコートして用いることもできる。

【0031】前記溶媒としては極性溶媒が好ましく、例えばジメチルホルムアミド、N-メチルビロリドン、ジメチルアセトアミド、ジグライム、酢酸イソブチル、シクロヘキサンなどが挙げられ、更にアルコール、芳香族炭化水素、エーテル、ケトン、エステルなどの溶媒を成分を析出させない範囲で加えることもできる。基体上に塗布する方法としては、前記のようにして得られた感光性重合体材料溶液をフィルターで濾過した後、例えばスピンドル、バーコーター、ブレードコーナー、スクリーン印刷法等で基体に塗布する方法、基体を該溶液に浸漬する方法、該溶液を基体に噴霧する方法などを用いることができる。

【0032】次に、このようにして得られた塗膜を風乾、加熱乾燥、真空乾燥などを組み合わせて乾燥した後、通常フォトマスクを通して露光を行う。この際に用いる活性光線としては、例えば紫外線、X線、電子線等が挙げられ、これらの中で紫外線が好ましい。その光源としては、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプ等が挙げられ、これらの光源の中で超高圧水銀灯が好適である。なお、露光は窒素雰囲気下で行うことが好ましい。

【0033】このようにして露光した後、未照射部を除去すべく、浸漬法やスプレー法等を用いて現像を行う。この際に用いる現像液としては、未露光膜を適当な時間内に完全に溶解除去し得るようものが好ましく、例えばN-メチルビロリドン、N-アセチル-2-ビロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、N-ペンシル-2-ビロリドン、アーブチロラクトンなどの非プロトン性極性溶媒を単独で用いてもよいし、或いはこれらに第2成分として例えばエタノール、イソプロパノールなどのアルコール、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなどのエステル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテルなどの溶媒を混合して用いてもよい。更に、現像終了後

23

はその直後に第2成分として使用できる上述のような溶媒でリノスすることが好ましい。

【0034】このように現像により形成されたレリーフ・パターンは(I)式の重合体が前駆体の形で存在しており、これを例えば200～450℃で10分間～10時間加熱処理するとパターン化されたポリイミド系樹脂塗膜が形成される。この本発明の感光性重合体材料から得られるパターン化されたポリイミド系樹脂塗膜は、耐熱性に優れ、かつ、電気的・機械的特性が良好なものである。

【0035】

【発明の効果】本発明の感光性重合体材料は、イオン性不純物の混入がほとんどなく、保存安定性に優れている上、安定した感度を有し、容易に厚膜の形成が可能であり、加熱硬化後に耐熱性、電気的・機械的特性に優れた高品質のポリイミド系樹脂塗膜を与える。従って、本発明材料は、例えば半導体素子上に光によって直接微細なパターンを形成することが可能であり、ジャンクションコート膜、パッシベーション膜、パッファーコート膜、 α 線遮蔽膜等の半導体素子表面保護膜や多層配線用の層間絶縁膜のような半導体素子用絶縁膜、液晶表示素子用配向膜、多層プリント基板用絶縁膜などとして好適に利用することができる。

【0036】*

露光性

良： 現像、リノス後の残膜率が

80%以上

不良： 現像、リノス後の残膜率が

80%未満

また、上記感光性重合体溶液を5℃で6ヶ月放置し、放置前と放置後の粘度をオストワルド粘度計で測定して保存安定性を評価した。以上の結果を表5に併記する。

24

* 【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、以下の例において部はいずれも重量部である。

【0037】【実施例1～8、比較例】下記の表1～3にそれぞれ示した重合体、感光剤、増感剤及び重合開始剤を用い、表5に示す組成、配合量で混合した後、N-メチル-2-ピロリドン400部に溶解し、感光性重合体溶液(実施例1～8)を調製した。

10 【0038】また、上記感光剤の代わりに表4に示す化合物を使用し、表5に示す組成、配合量で上記と同様にして感光性重合体溶液(比較例)を調製した。

【0039】これら感光性重合体溶液をシリコンウェハー上にスピンドルコート(1500 rpm/12 sec.)し、70℃で1時間乾燥して表5に示す膜厚の均一な塗膜を得た。次に、この塗膜を空素雰囲気下でマスクを通して高圧水銀灯(2 kW)を用いて10秒間露光した。露光後、N-メチル-2-ピロリドンとキシレンの当量混合液にウェハーを浸漬し、更にキシレンでリノスして乾燥した後の露光性、及び、このウェハーを150℃で1時間、更に、350℃で1時間加熱した後の膜質を下記基準で評価した。

【0040】

露光性	加熱後の膜質
良： 現像、リノス後の残膜率が 80%以上	クラック、剥離なし
不良： 現像、リノス後の残膜率が 80%未満	クラック、剥離発生

30 【0041】

【表1】

略号	重合体の構造
P-1	
P-2	

[0042]

[表2]

略号	感光剤の構造
U-1	$\text{CH}_2 = \underset{\text{O}}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCNH}_2$
U-2	$\left(\text{CH}_2 = \underset{\text{O}}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \right)_2 \text{C}$
U-3	$\text{CH}_2 = \underset{\text{O}}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCN} - (\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

【0043】

【表3】

略号	増感剤及び重合開始剤の名称
S-1	ミヒラーズケトン
S-2	2,6-ジ(p-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサン
S-3	2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパン
S-4	2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン
S-5	2-イソプロピルチオキサントン
S-6	3,3'-カルボニルビス-(7-ジエチルアミノクマリン)

【0044】

【表4】

略号	感光剤の構造
A-1	$\text{CH}_2 = \underset{\text{O}}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_2$

【0045】

【表5】

	重合体 (I) (配合 量・部)	感光剂 (配合量・部)	増感剤 重合開始剤 (配合量・部)	重合禁止剤 (配合量・部)	塗布 膜厚 (μm)	感 光 性	加熱後 膜質	6ヶ月後 粘度 (cs)		
								初期粘度 (cs)		
実 施 例	1 P - 1 (100)	U - 1 (65)	S-1 , S-2 (5) (5)	ヒドロキノンモノメチルエーテル (0.15)	25	良	良	3200		
								3400		
	2 P - 1 (100)	U - 1 (65)	S-3 , S-5 (8) (2)	ヒドロキノンモノメチルエーテル (0.15)	25	良	良	3350		
								3400		
	3 P - 1 (100)	U - 1 (65)	S-4 (8)	ヒドロキノンモノメチルエーテル (0.15)	25	良	良	3350		
								3400		
	4 P - 1 (100)	U - 1 (52)	S-4 , S-6 (8) (0.5)	ヒドロキノンモノメチルエーテル (0.15)	22	良	良	3000		
								3150		
実 施 例	5 P - 1 (100)	U - 2 (65)	S-4 (8)	ヒドロキノンモノメチルエーテル (0.15)	23	良	良	2950		
								3100		
	6 P - 1 (100)	U - 1 (52)	U - 2 (21)	S-3 , S-5 (8) (2)	ヒドロキノンモノメチルエーテル (0.15)	25	良	良	3250	
								3350		
	7 P - 1 (100)	U - 3 (85)	S-3 , S-5 (8) (2)	ヒドロキノンモノメチルエーテル (0.15)	25	良	良	2950		
								3100		
	8 P - 2 (100)	U - 1 (80)	S-3 , S-5 (9) (2)	ヒドロキノンモノメチルエーテル (0.15)	28	良	良	4450		
								4800		
比 較 例	P - 1 (100)	A - 1 (60)	S-3 , S-5 (8) (2)	ヒドロキノンモノメチルエーテル (0.15)	21	不良	-	2400		
								2700		

表5の結果より、本発明の感光性重合体材料（実施例1～8）は、良好な感光性、加熱処理後のパターン保持性を有する塗膜を与え、厚膜形成も可能である上、6ヶ月

保存後の粘度変化が10%以内で良好な保存安定性を有することが確認された。更に、得られた塗膜は、耐熱性、電気的・機械的特性が良好であった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/038	5 0 4	7124-2H		
H 01 L 21/312	D	8518-4M		